

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 octobre 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/083778 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08K 5/00,
C08L 83/04, 83/06, 83/08

(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD etc.; 84 rue
d'Amsterdam, F-75440 PARIS CEDEX 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01214

(22) Date de dépôt international : 8 avril 2002 (08.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/05138 13 avril 2001 (13.04.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,
F-92100 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DALBE,
Bernard [FR/FR]; 13 allée de Bretagne, F-69005 LYON
(FR). PREBET, Christiane [FR/FR]; Rue de St Maxime,
F-69440 TALUYERS (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SINGLE-COMPONENT POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION (POS) WHICH CROSS-LINKS AND HARD-
ENS INTO A NON-YELLOWING ELASTOMER AT ROOM TEMPERATURE AND IN THE PRESENCE OF WATER, AND
ELASTOMER THUS OBTAINED

(54) Titre : COMPOSITION POLYORGANOSILOXANE (POS) MONOCOMPOSANTE RETICULANT ET DURCISSANT EN
ELASTOMERE NON JAUNISSANT, A TEMPERATURE AMBIANTE ET EN PRESENCE D'EAU, ET ELASTOMERE AINSI
OBTENU

(57) Abstract: The invention relates to single-component silicon mastics which are storage stable in the absence of moisture, which are non-yellowing and which have highly efficient biocidal (bactericidal/fungicidal) properties and which cross-link to form elastomers adhering to various supports at room temperature (e.g. 5-35°) and in the presence of water (e.g. ambient moisture). According to the invention, said composition is devoid of nucleophiles (amines) and comprises (parts by weight): 100 functionalized POS A; 0 - 30 hydroxylated resin (POS) B; 2-15 cross-linking agent C; 0 - 30 non-functionalized linear non-reactive POS D; 0.1 - 10 biocide E selected from the group comprising N-octyl-isothiazoline-3-one, di-chloro-N-octyl-isothiazoline-3-one, N-butyl-benzisothiazoline-3-one, Iodo-propynyl-N-butylcarbamate and mixtures thereof; carbamic acid derivatives; monocyclic or polycyclic aromatic compounds which are condensed or not and the mixtures thereof; 2 - 40 silica and/or carbonate based charge F; 0.3 - 5 cross-linking/hardening catalyst G; and 0 - 20 auxiliary promoter agent(s) H1; 0 - 2 auxiliary agents H2 made of alcohol. The invention also relates to an elastomer mastic which is hardened and cross-linked, devoid of microorganisms and which is non-yellowing.

(57) Abrégé : L'invention concerne des mastics silicones monocomposants, stables au stockage en absence d'humidité, non jaunissants, dotés de propriétés biocides (bactéricides/fongicides) performantes et réticulant en élastomères adhérents sur divers supports, à température ambiante (par exemple 5 à 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante). Conformément à l'invention, cette composition est exempte de nucléophiles (amines) et comprend (parties en poids): 100 de POS A fonctionnalisé; 0 à 30, résine (POS) hydroxylée B; 2 à 15 de réticulant C; 0 à 30 de POS linéaire non fonctionnalisé et non réactif D; 0,1 à 10 de biocide E choisi dans le groupe comprenant N-octyl-isothiazoline-3-one, di-chloro-N-octyl-isothiazoline-3-one, N-butyl-benzisothiazoline-3-one, Iodo-propynyl-N-butylcarbamate et leurs mélanges; les dérivés de l'acide carbamique; les composés aromatiques mono ou polycycliques condensés ou non et leurs mélanges; 2 à 40 de charge à base de silice et/ou de carbonate F; 0,3 à 5 de catalyseur de réticulation/durcissement G; et 0 à 20 d'agent(s) auxiliaire(s) promoteur H1; 0 à 2 d'agent(s) auxiliaire(s) H2 constitué par un alcool(s). L'invention concerne également le mastic élastomère durci et réticulé exempt de microorganismes et non jaunissant.

WO 02/083778 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**COMPOSITION POLYORGANOSILOXANE (POS) MONOCOMPOSANTE
RETICULANT ET DURCISSANT EN ELASTOMERE NON JAUNISSANT,
A TEMPERATURE AMBIANTE ET EN PRESENCE D'EAU,
ET ELASTOMERE AINSI OBTENU**

5 Le domaine de l'invention est celui des mastics silicones monocomposants, stables au stockage en absence d'humidité, non jaunissants, dotés de propriétés biocides (bactéricides/fongicides) performantes et réticulant en élastomères adhérents sur divers supports, à température ambiante (par exemple 5 à 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante).

10 De tels mastics à base d'élastomères silicones, sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans le bâtiment, en tant que moyen d'étanchéification, de jointoiement et/ou d'assemblage entres autres. Les propriétés rhéologiques de ces mastics silicones monocomposants (forme pâteuse) font l'objet de beaucoup d'attention dans ces applications. Il en va de même en ce qui concerne leur résistance aux
15 intempéries et à la chaleur, leur flexibilité à basse température, leur facilité de mise en oeuvre et leur réticulation/durcissement rapide in situ, au contact de l'humidité de l'air.

Par ailleurs, ces mastics d'étanchéité à base de silicone sont employés dans des environnements humides et chauds tels que les salles de bain ou les cuisines. Ces conditions sont propices à la prolifération de microorganismes tels que des bactéries,
20 champignons ou autres moisissures à la surface du mastic silicone. Une telle invasion microbiologique est de nature à altérer l'aspect de la surface du joint silicone : colorations, salissures et taches noires ou rosées.

Pour tenter de mettre fin à ces problèmes esthétiques, les formulateurs de mastics silicones ont eu recours à différents additifs biocides (bactéricides et fongicides).
25 La littérature technique à cet égard est riche. A titre d'exemple, on peut citer la demande de brevet européen EP-A-0 034 877 qui propose l'utilisation d'un fongicide du type diiodo-p-tolylsulfone ou complexe du titane, dans les mastics silicones acides ou neutres (alcoxy), c'est-à-dire comprenant un silane acétoxylé ou alcoxylé -respectivement- à titre de réticulant.

30 La demande de brevet français FR-A-2 421 195 décrit une composition de polyorganosiloxane vulcanisable en élastomère en présence d'humidité à température ambiante. Cette composition comprend un POS A porteur de motifs hydroxyles fonctionnalisables par des radicaux oximes, acyles, amines, amides ou alcoxy, un réticulant B porteur de radicaux de fonctionnalisation, un fongicide C constitué par du 2-
35 (4-thiazolyl)benzimidazole et un tensioactif D du type copolymère polysiloxane/polyoxyalkylène (éther nonylphénylique de polyoxyéthylène).

Il s'est avéré que l'introduction de substance biocide, par exemple antifongique dans les formulations de mastics silicones, peut altérer fortement les propriétés de ces

mastics. Ce sont parfois les propriétés de l'élastomère réticulé qui sont affectés (diminution de la dureté, de la vitesse de prise...), mais le plus fréquemment c'est la stabilité au stockage du mastic non réticulé qui est réduite.

En outre, dans le cas de mastic silicone blanc ou translucide, il est fréquent que le biocide provoque un jaunissement important du mastic, directement dans la cartouche ou après réticulation de l'élastomère.

De tels effets secondaires ont notamment pu être observés pour les compositions de mastic silicone décrites dans les brevets EP-A-0 034 877 et FR-A-2 421 195 évoqués ci-dessus. Comme autres exemples de fongicides entraînant le jaunissement des mastics élastomères silicones, on peut citer le 2,3,5,6-tétrachloro-4-méthylsulfonylepipéridine (JP-A-51606158) et les dérivés carbamates de benzimidazole N-substitués (JP-A-560038348).

C'est alors qu'ont vu le jour différentes propositions techniques, en vue de pallier les effets secondaires néfastes des mastics silicones monocomposants additivés en biocides.

La demande de brevet européen EP-A-0 799 859 est l'une de ces propositions. Elle divulgue des compositions silicones réticulables à température ambiante comprenant un polyméthylsiloxane à extrémités silanol fonctionnalisable par des radicaux de type oxime fournis par un réticulant constitué par un silane comprenant au moins trois radicaux oximes (cétoximes) par molécule. Ce mastic silicone comprend un fongicide dégradable sous radiation ultra-violette (diido-méthyl-p-tolyl-sulfone) et un additif constitué par l'oxyde de zinc. Cette proposition technique antérieure ne donne pas entière satisfaction en ce qui concerne le maintien de la transparence et le non-jaunissement du mastic.

Plus récemment, les formulateurs de mastics silicones additivés de biocides, se sont trouvés confrontés à une nouvelle contrainte. En effet, le développement des connaissances sur la toxicité des biocides, associé à l'évolution des réglementations dans différents pays, et notamment la nouvelle directive européenne sur les biocides, ont considérablement réduit le nombre de substances biocides potentiellement utilisables dans les mastics silicones.

La demande de brevet japonais JP-A-57096044 décrit une composition polysiloxane du type mastic monocomposant réticulable à température ambiante et en présence d'eau, dans laquelle est incorporé un fongicide choisi parmi les dérivés organostanniques ou organostanneux. Un tel mastic se heurterait à cette contrainte toxicologique du fait de la nature du fongicide sélectionné. En outre, une telle composition n'a pas fait toutes ses preuves en matière de non-jaunissement.

La demande de brevet européen EP-A-1 035 159 divulgue une composition de mastic silicone neutre de type oxime comprenant un POS A fonctionnalisé, un réticulant silane porteur de radicaux de fonctionnalisation et un antibactérien sélectionné dans la famille des dérivés ferreux (FeSO_4). Un composé porteur de fonctions triazole peut être
5 ajouté à la composition selon l'EP-A-1 035 159.

Même si cette composition pourrait être tolérée sur le plan toxicologique, elle reste perfectible en termes de performance biocide.

La demande de brevet français FR-A-2 715 663 concerne des matériaux
10 d'étanchéité de type acétoxy-silicone, cétoximo-silicone ou alcoxy-silicone, vulcanisables à la température ambiante, conditionnés sous atmosphère anhydre, et durcissant après mise en présence d'eau ou de vapeur d'eau à la température ambiante, pour donner des élastomères. Ce sont donc des mastics silicones monocomposants, par exemple à base d'acétoxy-silicone et comprenant :

- 15 - 76,00 % en poids d'un polyorganosiloxane POS, à groupes terminaux silanol,
- 10,66 % en poids de silice fumée traitée avec de l'octaméthylcyclotétra-siloxane,
- 8,18 % d'une résine silicone POS de type MDT,
- 0,09 % en poids d'un mélange de POS + stéarate d'aluminium (15 %),
- 3,90 % d'une solution de catalyseur contenant :
20
 - 27,1 % en poids de di-t-butoxy-diacétoxysilane,
 - 62,3 % en poids de méthyltriacatoxysilane,
 - 0,6 % en poids de dilaurate de dibutyl-étain,
- et enfin 0,30 % de di-iodométhyl-para-tolylsulfone, à titre de fongicide.

25 Les compositions selon le FR-A-2 715 663 sont présentées comme ayant des propriétés physiques améliorées. Il n'est nullement fait allusion à de quelconques propriétés anti-jaunissement.

L'invention selon ce document reste donc perfectible notamment à cet égard.

30 Compte tenu de cet arrière plan technologique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une composition de mastic silicone monocomposant, non jaunissant, stable au stockage en l'absence d'humidité, résistants à la prolifération de microorganismes et aptes à réticuler/durcir en élastomères adhérents (par exemple blanc ou translucide), à température ambiante (5-35°C) et en présence d'eau essentiellement
35 apportée par l'humidité ambiante.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition silicone POS monocomposante du type visé dans le paragraphe précédent, et qui subira, in situ, au cours de sa préparation une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche

possible du degré maximal de fonctionnalisation accessible, ce mastic silicone monocomposant présentant de ce fait un haut niveau de stabilité au stockage en cartouche.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une composition
5 de mastic silicone monocomposant (acide : acétoxyle ; ou neutre: alcoxy ou oxime)
contenant un additif biocide efficace contre les bactéries, les champignons et les
moisissures notamment, sans affecter les autres propriétés du mastic, dont notamment :
stabilité avant réticulation, non-jaunissement avant et après réticulation, bonnes qualités
mécaniques du mastic réticulé et adhérence du mastic réticulé sur le plus grand nombre
10 de supports.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition de mastic
silicone monocomposant, translucide en couche mince ou opaque et du type de celui
visé dans les paragraphes précédents, comprenant un biocide performant sur un très
15 large spectre, non jaunissant avant et après réticulation, économique et présentant un
profil toxicologique favorable, notamment au regard des nouvelles réglementations sur
les biocides.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition POS
monocomposante qui ne fait pas appel obligatoirement à un auxiliaire promoteur de
20 l'adhérence de l'élastomère réticulé sur différents supports et qui permette néanmoins
d'obtenir un mastic réticulé (translucide en couche mince ou opaque, par exemple), dont
l'adhérence est déjà correcte sur certains supports, en particulier le verre.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition de mastic
silicone monocomposant, stable au stockage en particulier en cartouche à l'état
25 fonctionnalisé, non jaunissant, non sujet à la contamination microbiologique, adhérent, et
susceptible d'être préparé en utilisant indifféremment un mode discontinu ("batch") ou un
mode continu.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition de mastic
silicone monocomposant transformable en élastomère silicone par
30 réticulation/durcissement à température ambiante, en présence d'eau, ce mastic réticulé
se devant de ne pas être sensible au jaunissement, d'être résistant à la contamination
microbiologique, d'être de bonne qualité mécanique et d'être adhérent sur de nombreux
supports, en particulier sur les matières plastiques comme par exemple polychlorure de
vinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

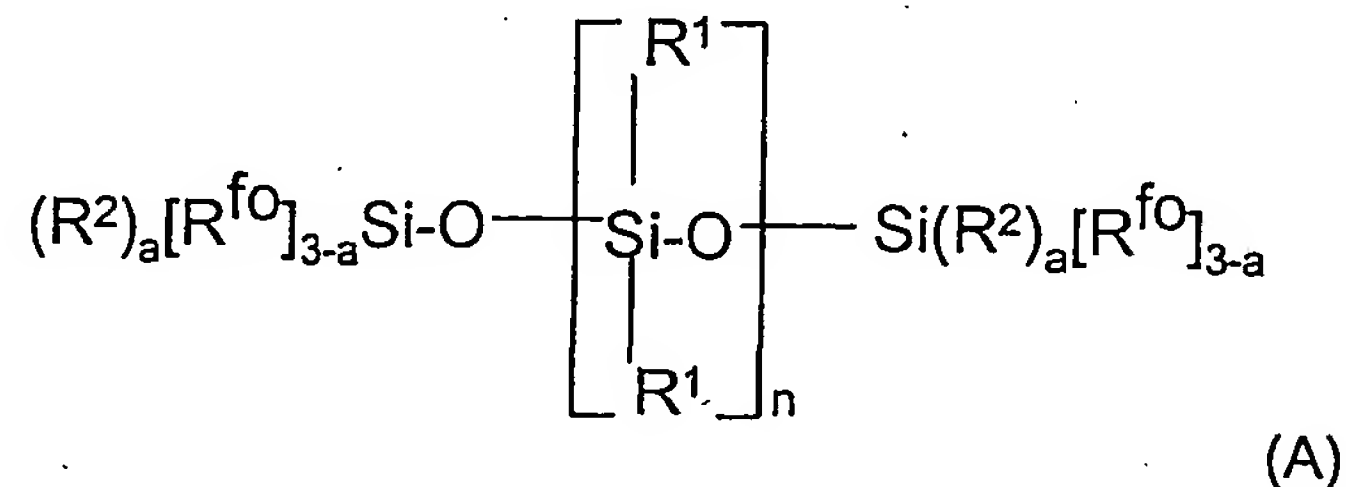
35

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne,
en premier lieu, une composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante, stable au

stockage en absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, non jaunissant et adhérent, caractérisée :

- * en qu'elle est exempte d'agent nucléophile (notamment aminé) ou en contient en quantité inférieure à 1000 ppm de préférence à 500 ppm par rapport à la composition totale ;
- * et en ce qu'elle comprend :

-A- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule:



10 dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants de fonctionnalisation R^{f0} , identiques ou différents, représentent chacun :

- un reste oxime de formule :

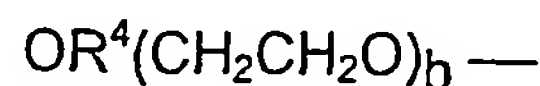
20



avec R^3 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 , un alcényle en C_2 - C_8 ,

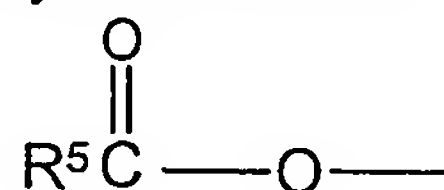
- un reste alcoxy de formule :

25



avec R^4 représentant indépendamment un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 et $b = 0$ ou 1 ;

- un reste acyle de formule :



30

avec R^5 représentant un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique,

- n a une valeur suffisante pour conférer au POS A une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;

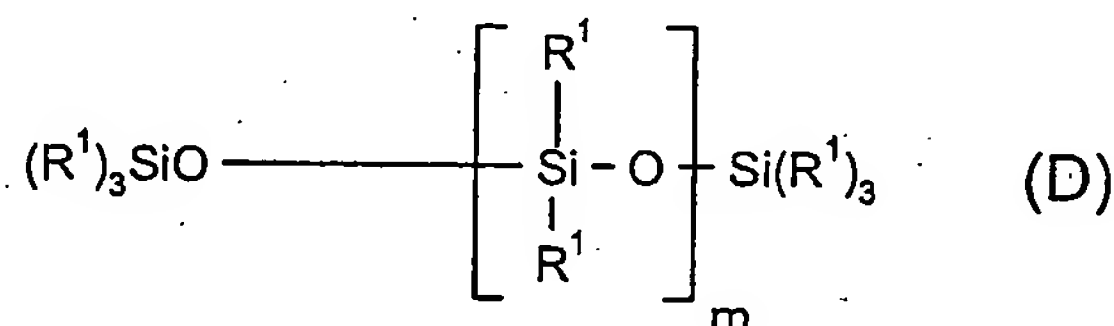
- 5 -B- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane B fonctionnalisée par au moins un radical R^{fo} répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (motif M), $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (motif D), $R^1SiO_{3/2}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou
- 10 Q, les radicaux R^1 , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux fonctionnels R^{fo} allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux R^1 sont des radicaux R^{fo} ;

- 15 -C- éventuellement au moins un réticulant C de formule :



avec R^2 , R^{fo} et a étant tels que définis ci-dessus,

- 20 -D- éventuellement au moins un polydiorganosiloxane D linéaire non réactif et non fonctionnalisé R^{fo} et de formule :



dans laquelle :

- 25 - les substituants R^1 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane A de formule (A) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (D) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

- 30 -E- au moins un biocide E choisi dans le groupe comprenant N-octyl-isothiazoline-3-one, di-chloro-N-octyl-isothiazoline-3-one, N-butyl-benzisothiazoline-3-one, Iodo-propynyl-N-butylcarbamate et leurs mélanges ;

- F- une charge minérale F, de préférence à base de silice et/ou de carbonate ;

-G- une quantité efficace d'un catalyseur de réticulation/durcissement G choisi parmi :

- les sels de métaux choisis dans le groupe comprenant : Sn, Zn, Fe, Pb, Ba, Mn et Zr, de préférence sous forme de monocarboxylates et/ou de dicarboxylates,
- les dérivés organiques du titane,
- et leurs mélanges;

-H- éventuellement au moins un agent auxiliaire H non nucléophile, de préférence non aminé.

Il est à noter qu'au moins une partie du caractère inventif du mastic selon l'invention, tient à la sélection judicieuse et avantageuse d'un groupe bien délimité de biocides E, en ayant pris soin d'exclure de la composition des composés nucléophiles dès lors que ceux ci sont présents en quantité supérieure à 1000 ppm de préférence supérieure à 500 ppm par rapport à la composition totale.

La mise en oeuvre de ces biocides dans les compositions selon l'invention, permet d'obtenir des résultats particulièrement surprenants et inattendus en matière de résistance au jaunissement et de stabilité au stockage de la composition non réticulée.

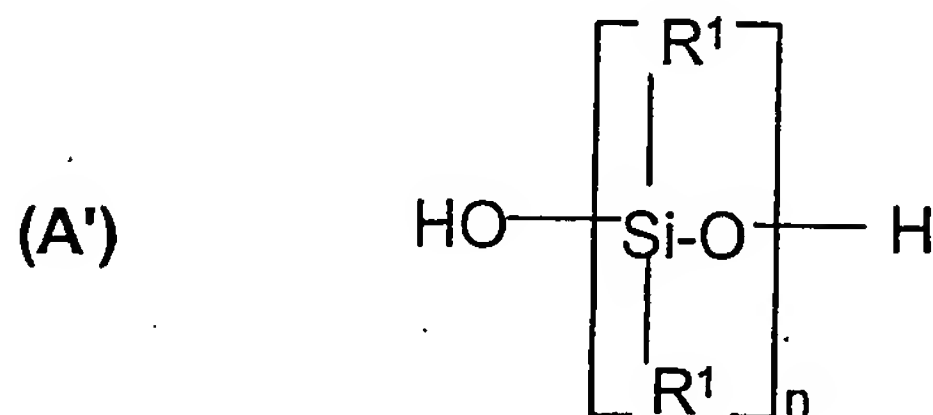
La composition de mastic silicone monocomposant selon l'invention possède toutes les propriétés intéressantes et propres à ce type de produit et présente au surplus une activité biocide (bactéricide et fongicide) importante, sans que cela n'entraîne de jaunissement, ni de perte de la stabilité au stockage.

En outre, la composition de mastic selon l'invention est économique et conduit à des élastomères réticulés doués de propriétés mécaniques avantageuses et adhérant sur de nombreux supports, sans même que la présence d'un auxiliaire ou promoteur d'adhérence ne soit totalement indispensable.

La composition selon l'invention correspond à une forme de réalisation dans laquelle le constituant essentiel, à savoir le POS A est au moins partiellement fonctionnalisé au niveau de ses extrémités (initialement porteuses de fonctions hydroxyles) par des radicaux de fonctionnalisation R^{fo} liés au silane réticulant C. Les OH du précurseur du POS A réagissent avec les R^{fo} du silane réticulant C, par condensation. Le POS A est fonctionnalisé selon des techniques connues de l'homme du métier. Ce POS A fonctionnalisé correspond à une forme stable en absence d'humidité, du mastic monocomposant ici considéré. En pratique, cette forme stable est celle de la composition conditionnée en cartouches hermétiquement fermées, qui seront ouvertes par l'opérateur

lors de l'utilisation et qui lui permettront d'appliquer le mastic sur tous les supports souhaités.

Le précurseur hydroxylé A' du POS A fonctionnalisé R^{fo} est un polydiorganosiloxane α,ω -hydroxylé de formule :



avec R¹ et n tel que défini ci-dessus dans la formule (A).

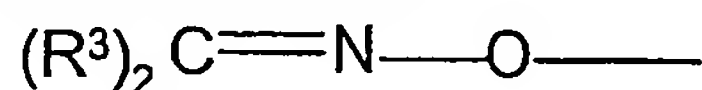
L'éventuelle résine POS B fonctionnalisée R^{fo} est produite de la même façon que le POS A fonctionnalisé R^{fo}, par condensation avec le silicone réticulant C porteur de radicaux de fonctionnalisation R^{fo}.

Le précurseur de la résine POS B fonctionnalisée R^{fo} est une résine POS B' hydroxylée répondant à la définition donnée ci-dessus pour B à la différence qu'une partie des radicaux R¹ correspondent à des OH.

La composition de mastic monocomposant selon l'invention peut être du type acide (acétoxy...) ou bien encore du type neutre (oxime, alcoxy...).

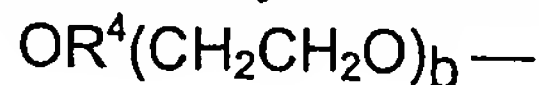
Selon une disposition préférée de l'invention, la composition de mastic silicone monocomposant concernée est plutôt de type neutre, par exemple oxime ou alcoxy, ce qui signifie que les substituants de fonctionnalisation R^{fo} des formules A B et C sont identiques ou différents, représentent chacun :

- un reste oxime de formule :



avec R³ représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₈ ; un cycloalkyle en C₃ à C₈, un alcényle en C₂-C₈, de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle, vinyle, allyle;

- et/ou un reste alcoxy de formule :



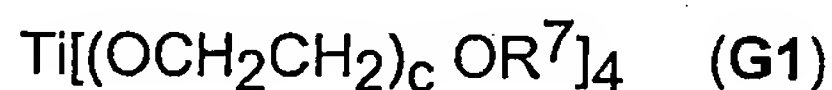
avec R⁴ représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₈ ; un cycloalkyle en C₁ à C₈, de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle et méthylglycol, et b = 0 ou 1.

En effet, il a pu être observé que les problèmes de stabilité en cartouche et de jaunissement en présence de biocide, sont plus aigus dans le cas où l'on a affaire à des mastics silicones monocomposants neutres de type oxime ou alcoxy.

Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, les substituants de fonctionnalisation R^6 sont de type alcoxy et répondent à la formule $OR^4(OCH_2CH_2)_b$ -telle que définie ci-dessus et le catalyseur de réticulation/durcissement **G** comprend au moins un sel d'acide carboxylique de Zr, Fe, Pb, Ba ou Mn et/ou au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :

+ des monomères **G1** de formule :

10



dans laquelle :

15

- les substituants R^7 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle R^7 possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle R^7 possède de 1 à 4 atomes de carbone ;

20

+ des polymères **G2** découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (**G1**) dans laquelle le symbole R^7 a la signification précitée avec le symbole c représentant zéro.

Parmi les auxiliaires **H** ou additifs particulièrement intéressants pour la composition selon l'invention, on citera les promoteurs d'adhérence.

Ainsi la composition POS de mastic monocomposant selon l'invention peut comprendre au moins un promoteur d'adhérence **H1** non nucléophile en particulier et non aminé, de préférence choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois :

- (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et
- (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux (méth)acrylate, époxy, et alcényle, et plus préférentiellement encore dans le groupe comportant :
 - le vinyltriméthoxysilane (VTMS),
 - le 3-Glycidoxypropyl-triméthoxysilane (GLYMO),
 - le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MEMO),
 - et leur mélanges.

Pour détailler un peu plus la nature des éléments constitutifs de la composition selon l'invention, il importe de préciser que les substituants R^1 des polymères POS A fonctionnalisés, des résines B fonctionnalisées R^{fo} et des polymères D facultatifs non fonctionnalisés sont sélectionnés dans le groupe formé par :

- 5 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux ayles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- 10 - les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone, les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle étant particulièrement préférés.

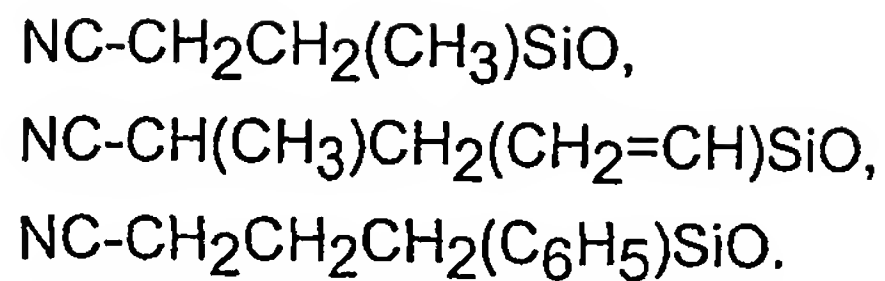
Plus précisément encore, et à titre non limitatif, les substituants R^1 mentionnés ci-dessus pour les polymères POS A et D (facultatifs) comprennent :

- 15 - les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle, pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- 20 - les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux vinyle, allyle, butène-2-yle,
- 25 - les radicaux ayles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone tels que les radicaux β -cyanoéthyle et γ -cyanopropyle.

30

A titre d'exemples concrets de motifs siloxyle D : $(R^1)_2SiO_{2/2}$ présents dans les diorganopolysiloxanes A fonctionnalisés R^{fo} de formule (A) et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs D facultatifs de formule (D), on peut citer :

- 35 $(CH_3)_2SiO,$
- $CH_3(CH_2=CH)SiO,$
- $CH_3(C_6H_5)SiO,$
- $(C_6H_5)_2SiO,$
- $CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO,$



Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser
 5 comme polymères fonctionnalisés A de formule (A) un mélange constitué de plusieurs polymères initialement hydroxylés et au moins en partie fonctionnalisés R^{fo} , qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères fonctionnalisés A de formule (A) peuvent éventuellement comprendre des motifs siloxyle T de formule $R^1\text{SiO}_{3/2}$ et/ou des
 10 motifs siloxyles Q : $\text{SiO}_{4/2}$, dans la proportion d'au plus 1 % (ce % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères D non fonctionnalisés et non réactifs D (facultatifs) de formule (D).

Les substituants R^1 des polymères fonctionnalisés A et des polymères non réactifs et non fonctionnalisés D (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de leur
 15 disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radiaux méthyle.

On met en oeuvre des polymères fonctionnalisés A ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 10.000
 20 à 200.000 mPa.s.

S'agissant des polymères non fonctionnalisés D (facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

Les polymères non réactifs et non fonctionnalisés D, quand on les utilise, peuvent
 25 être introduits en totalité ou en plusieurs fractions et à plusieurs stades ou à un seul stade de la préparation de la composition.

Les éventuelles fractions peuvent être identiques ou différentes en termes de nature et/ou de proportions. De préférence, D est introduit en totalité à un seul stade.

Comme exemples de substituants R^1 des résines POS B fonctionnalisées R^{fo} qui
 30 conviennent ou qui sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux R^1 du type de ceux mentionnés nommément ci-avant pour les polymères fonctionnalisés A et les polymères non réactifs et non fonctionnalisés D (facultatifs). Ces résines silicones sont des polymères polyorganosiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de
 35 résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

De préférence, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines POS B fonctionnalisées R^{fo} ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les

résines TD et MDT fonctionnalisées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement R^{fo} allant de 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants R^1 sont des radicaux méthyle. Les groupements

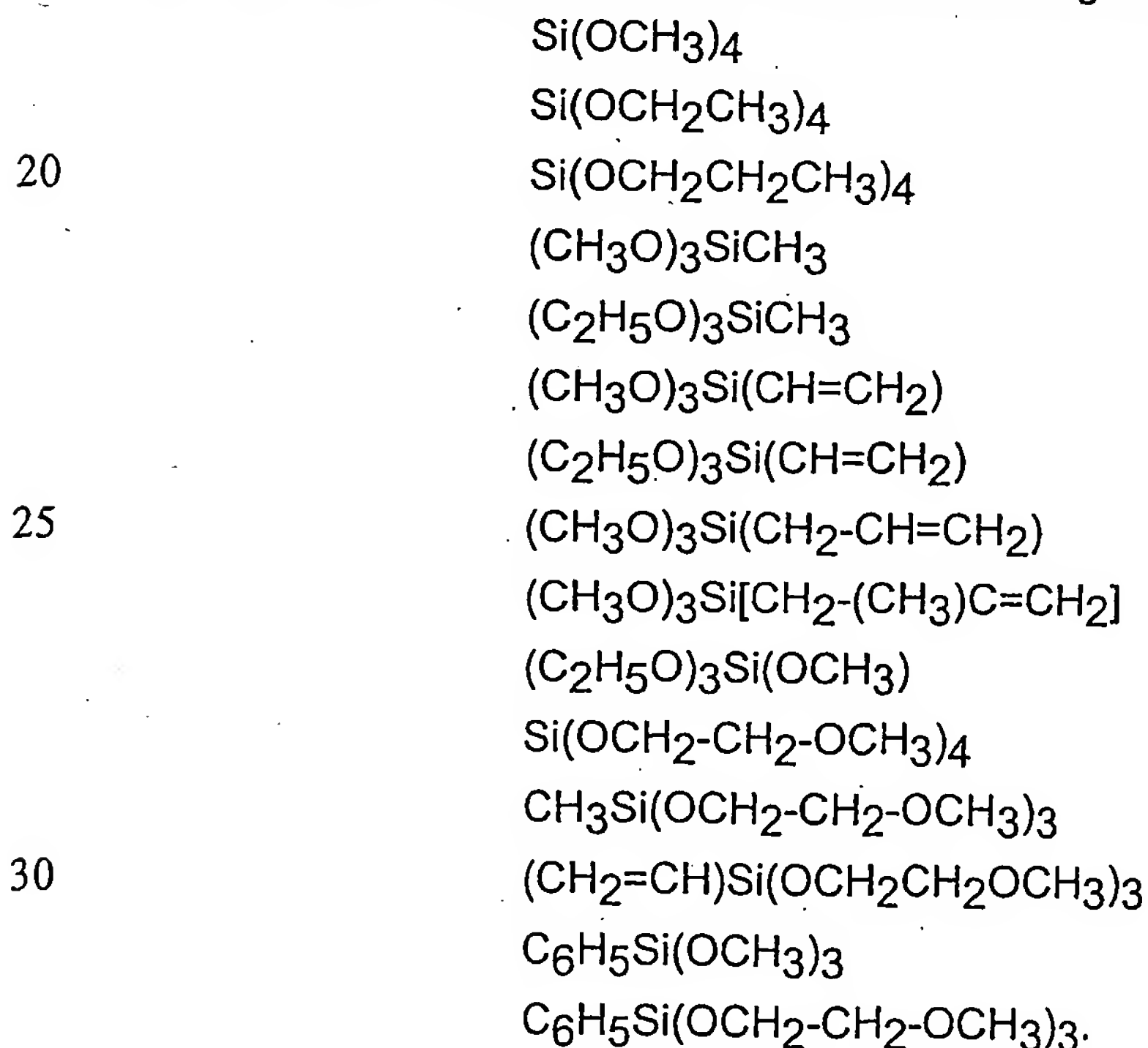
5 fonctionnels R^{fo} des résines B peuvent être portés par les motifs M, D et/ou T.

Concernant les POS A fonctionnalisés et les réticulants C, on peut citer à titre d'exemples concrets de substituants R^2 qui conviennent particulièrement, les mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants R^1 des

10 polymères fonctionnalisés A et des polymères non fonctionnalisés et non réactifs D.

S'agissant des substituants R^3 , R^4 , R^5 constitutifs des radicaux de fonctionnalisation R^{fo} , on mentionnera que les radicaux alkyles en C_1 - C_4 , tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle, s'avèrent plus spécialement appropriés.

15 Selon le mode préféré de réalisation de la composition selon l'invention, les radicaux de fonctionnalisation R^{fo} sont de type alcoxy et plus préférentiellement encore sont issus de réticulants silanes C choisis dans le groupe comprenant



En pratique, les réticulants silane C porteurs des radicaux de fonctionnalisation R^{fo} sont choisis parmi :

35 $Si(OC_2H_5)_4$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$,
 $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$, $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$.

Suivant une caractéristique remarquable de l'invention, la composition peut comprendre un catalyseur de fonctionnalisation, en présence duquel se déroule la réaction des précurseurs hydroxylés **A'** et des précurseurs hydroxylés **B'** avec les réticulants **C**, conduisant au POS **A** et à la résine **B** respectivement.

5 Ce catalyseur de fonctionnalisation peut être sélectionné avantageusement parmi les composés suivants :

- l'acétate de potassium (cf. US-A-3 504 051),
- les oxydes minéraux divers (cf. FR-A-1 495 011),
- les carbamates (cf. EP-A-0 210 402),
- 10 - la lithine (cf. EP-A-0 367 696),
- la soude ou la potasse (cf. EP-A-0 457 693).

Dans certains cas, il peut être nécessaire de neutraliser le catalyseur de fonctionnalisation. Ainsi, s'agissant de la lithine, on peut employer à cette fin de
15 nombreux produits, comme par exemple :

- du trichloroéthylphosphate,
- du diméthylvinylsilylacétate,
- un silylphosphate du type de ceux décrits dans le brevet français FR-B-2 410 004,
- ou une silice de précipitation ou de combustion.

20

On recommande, dans le cadre de la présente invention, d'utiliser comme catalyseur de fonctionnalisation : la lithine, de formule LiOH ou LiOH , H_2O . De préférence, elle est utilisée en solution dans au moins un alcool aliphatique H_2 ayant de 1 à 3 atomes de carbone et qui sera défini plus en détail ci-après.

25 On met en oeuvre une quantité efficace de catalyseur de fonctionnalisation, c'est-à-dire une quantité telle que la vitesse de réaction de fonctionnalisation soit la plus élevée possible, notamment en utilisant $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ comme agent de fonctionnalisation qui n'est autre que le réticulant **C**. Dans la plupart des cas, on utilise de
30 0,001 à 5 moles de catalyseur pour 1 mole de groupements silanols ($\equiv\text{Si-OH}$) apportés, d'une part, par le (ou les) précurseur(s) **A'** du (ou des) polymère(s) fonctionnalisé(s) **A** et, d'autre part, par le (ou les) précurseurs **B'** de la (ou des) résine(s) fonctionnalisée(s) **B**. Dans le cas préféré faisant appel à la lithine, on utilise de 0,005 à 0,5 moles de LiOH pour 1 mole de groupements silanols de **A'** ou **B'**.

35 La charge minérale **F** peut être constituée de silice amorphe sous forme d'un solide. L'état physique dans lequel se présente la silice est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de

billes, dès lors que cette charge est suffisamment dispersée au sein des compositions selon la présente invention, de manière à atteindre l'objectif souhaité de translucidité.

A titre de silice amorphe susceptible d'être mise en oeuvre dans l'invention, conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices. On préfère les silices de précipitation sous forme de poudre, les silices de combustion sous forme de poudre ou leurs mélanges ; leur surface spécifique BET est généralement supérieure à 40 m²/g et, de préférence, comprise entre 100 et 300 m²/g ; à titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion sous forme de poudre.

Selon une variante, la charge F peut être constituée, au-delà des silices, par des charges blanches opacifiantes, telles que des carbonates de calcium, des oxydes de titane ou d'aluminium, voire même par des noirs de fumées.

En pratique, les charges F peuvent se présenter sous la forme de produits minéraux et/ou organiques plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micron ; parmi les charges préférées figurent le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutil, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, la poudre de liège, la sciure de bois, les phtalocyanines, les fibres minérales et organiques, les polymères organiques (polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle).

Ces charges peuvent être modifiées en surface, et plus spécialement les charges d'origine minérale, par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolysiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclo-polysilazanes (brevets FR 1 126 884, FR 1 136 885, FR 1 236 505, GB 1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

L'introduction des charges a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à l'invention. On peut introduire une seule espèce de charges ou des mélanges de plusieurs espèces.

En combinaison avec ces charges peuvent être utilisés des pigments minéraux et/ou organiques ainsi que des agents améliorant la résistance thermique (sels et oxydes de terres rares tels que les oxydes et hydroxydes cériques) et/ou la résistance à la flamme des élastomères. Parmi les agents améliorant la résistance à la flamme peuvent être cités les dérivés organiques halogénés, les dérivés organiques du phosphore, les dérivés

du platine tels que l'acide chloroplatinique (ses produits de réaction avec des alcanols, des éthers-oxydes), les complexes chlorure platineux-oléfines. Ces pigments et agents représentent ensemble au plus 20 % du poids des charges.

En ce qui concerne le catalyseur de durcissement **G**, on peut mentionner, à titre
5 d'exemples de symboles R^4 dans les dérivés organiques du titane **G1** de formule (**G1**), les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

Comme exemples concrets de monomères **G1** de formule (**G1**), peuvent être cités : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le
10 titanate d'éthyl-2-hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de β -méthoxyéthyle, le titanate de β -éthoxyéthyle, le titanate de β -propoxyéthyle, le titanate de formule $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$. Les titanates monomères **G1** plus particulièrement appréciés sont les produits suivants, pris seuls ou en mélange: le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-
15 butyle).

Comme exemples concrets de polymères **G2** provenant de l'hydrolyse partielle des titanates monomères, peuvent être cités : les polymères **G2** provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle.

Les catalyseurs de réticulation/durcissement **G** peuvent également être choisis
20 parmi les sels de métaux, et en particulier parmi les sels métalliques (zirconium, fer, plomb, manganèse par exemple) d'acides carboxyliques tels que par exemple les esters zirconiques (US-A-4,525,565), le stéarate de fer, et les octoates de plomb ou de zinc.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la composition POS de mastic
25 monocomposant composant :

- 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) **A** fonctionnalisé(s) par R^6 ,
- 0 à 30, de préférence 5 à 15, parties en poids de résine(s) hydroxylée(s) **B**,
- 2 à 15, de préférence 3,5 à 7, parties en poids de réticulant(s) **C**,
- 0 à 30, de préférence de 5 à 20, parties en poids de diorganopolysiloxane(s)
30 linéaire(s) non fonctionnalisé(s) et non réactif(s) **D**,
- 0,1 à 10, de préférence 1 à 5, parties en poids de biocide **E**,
- 2 à 40, de préférence 8 à 20, parties en poids de charge à base de silice et/ou de carbonate **F**,
- 0,3 à 5 de préférence 0,5 à 3 parties en poids de catalyseur de
35 réticulation/durcissement **G**, et
- 0 à 20 parties en poids d'agent(s) auxiliaire(s) promoteur **H1**,
- 0 à 2 parties en poids d'agent(s) auxiliaire(s) **H2** constitué par un alcool(s).

Comme déjà indiqué supra, l'agent auxiliaire H peut être un promoteur d'adhérence H1 éventuellement présent à hauteur de 0,1 à 10 parties en poids pour cent parties en poids de polymères A fonctionnalisés par des radicaux R^{fo}.

5 Ce promoteur d'adhérence H1 est choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois :

- des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium, et
- des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans la famille des radicaux époxy et alcényle.

10 L'emploi d'un agent auxiliaire H2 constitué par un alcool correspond à une forme préférée de mise en oeuvre du catalyseur de fonctionnalisation (en particulier la lithine) sous forme de solution alcoolique : l'alcool H2 choisi peut être le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou un mélange de ces alcools. Dans cette forme de réalisation la quantité de catalyseur de fonctionnalisation utilisée se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 2
15 parties en poids, et de préférence de 0,2 à 1 partie en poids, pour cent parties de polymère(s) fonctionnalisé(s) A.

D'autres agents auxiliaires et additifs H peuvent être incorporés à la composition selon l'invention ; ceux-ci sont choisis en fonction des applications dans lesquelles sont utilisées lesdites compositions.

20

La composition silicone monocomposante selon l'invention est avantageusement exempte de constituants susceptibles d'interagir avec les biocides de E judicieusement sélectionnés. Cela permet d'éviter la formation indésirable de coloration jaune, tout en garantissant l'absence de prolifération de bactéries, moisissures et champignons sur le
25 mastic silicone appliqué dans des ambiances humides et chaudes. Ainsi, le mastic garde son aspect d'origine acceptable, par exemple translucide ou blanc. Cet acquis ne se fait pas au détriment de la stabilité au stockage en absence d'eau de la composition silicone fonctionnalisée, ni au détriment de sa capacité de réticuler en présence d'eau et à température ambiante pour former un mastic élastomère doté de propriétés mécaniques
30 convenables et adhérent sur bon nombre de supports comme par exemple le bois, le verre, les métaux comme l'aluminium, les matières synthétiques comme le polyméthacrylate de méthyle, et les polycarbonates, les polyesters, les polychlorures de vinyle, les résines mélamine-formol, les résines époxy et les résines acrylonitrilebutadiène-styrène.

35 Les compositions conformes à l'invention durcissent à température ambiante et notamment à des températures comprises entre 5 et 35°C en présence d'humidité. Le durcissement (ou la réticulation) s'effectue de l'extérieur à l'intérieur de la masse des

compositions. Il se forme d'abord, en surface, une peau puis la réticulation se poursuit dans la masse.

Ces compositions peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiment dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC, le PMMA ; les caoutchoucs naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

10

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a également pour objet un élastomère non jaunissant susceptible d'adhérer sur différents substrats et obtenu par réticulation et durcissement de la composition de mastic silicone monocomposante décrite ci-dessus.

15

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacé éventuellement l'air chassé par un gaz inerte anhydre, par exemple par de l'azote.

20

Pour cette préparation, il est recommandé d'utiliser un appareillage, fonctionnant selon un mode discontinu ou un mode continu, qui permette :

- de brasser intimement, à l'abri de l'humidité : dans une étape 1, les constituants suivants : POS A' hydroxylé précurseur du POS A fonctionnalisée R^{fo}, résine B' hydroxylée précurseur de la résine POS B fonctionnalisée R^{fo}, résine C, catalyseur de fonctionnalisation, POS non fonctionnalisé et non réactif D (facultatif) ; puis dans une étape 2, le mélange réactionnel de l'étape 1 complété par l'ajout des constituants F, G, biocide E et additif H1 (facultatif) ; et
- d'évacuer dans une étape 3 les matières volatiles présentes (polymères de bas poids moléculaires, alcool formé au cours de la réaction de fonctionnalisation, alcool H2 éventuellement utilisé).

30

A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

35

Chacune des étapes mises en oeuvre dans cette préparation est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 10 à 110°C. De préférence, chacune des étapes est conduite à une température allant de 15 à 90°C.

L'étape 1 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 10 minutes) pour réaliser une réaction de fonctionnalisation complète ou le plus proche possible du degré maximal de fonctionnalisation accessible dans les conditions opératoires choisies.

5 L'étape 2 est conduite pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 30 minutes) pour arriver à des compositions homogènes.

L'étape 3 est conduite généralement sous une pression réduite comprise entre $20 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ et $900 \cdot 10^2 \text{ Pa}$, pendant une période de temps suffisante (allant par exemple de 10 secondes à 1 heure) pour évacuer toutes les matières volatiles.

10 L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent qui décrivent la préparation de formules de mastics neutres de type oxime ou alcoxy comportant des antifongiques et présentant ou non des propriétés avantageuses de non-jaunissement et de stabilité et conduisant à des élastomères réticulés ayant de bonnes qualités mécaniques, selon qu'ils répondent ou non à la présente invention.

15

EXEMPLES

Dans ces exemples, on prépare et on évalue en termes de jaunissement et de propriétés mécaniques (dureté Shore) trois formules de compositions de mastics silicones monocomposants :

- 20
- (1) neutres (oxime) translucides: exemple comparatif 1;
 - (2) neutres alcoxy chargés: exemple comparatif 2;
 - (3) et neutres alcoxy translucides: exemple 3 selon l'invention.
- 25 Seul le mastic de l'exemple 3 satisfait pleinement aux propriétés attendues de stabilité au stockage, de non-jaunissement, et d'efficacité bactéricide et fongicide.
- Les antifongiques qui ont été sélectionnés conformément à l'invention, (efficaces et ayant un profil toxicologique favorable selon les nouvelles réglementations sur les biocides), sont les suivants :

- 30
- N-octyl-isothiazoline-3-one (Ecoplast PA20 de Progiven, Vinyzène IT3020 DOP de Rhom et Haas...),
 - di-chloro-N-octyl-isothiazoline-3-one (Ecoplast T20 de Progiven, Kathon 910SB de Rhom et Haas...),
 - N-butyl-benzisothiazoline-3-one (Vanquish 100 d'Avecia),
 - 35 ➤ 2-(4-thiazolyl) benzimidazol (TK100...),
 - diiodiométhyl-p-tolyl-sulfone (Amical 48 de Angus),
 - Iodo-propynyl N-butylcarbamate (Bionyl A-285 de Troy, IBF8DOP de Akzo ...).

Exemple comparatif 1 : mastics oxime translucides

Préparation A : témoin sans antifongique

Dans un mélangeur tripale de 1,5 litres, charger 600 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω hydroxylée de viscosité 80 000 mPa.s, 249,75 g d'huile 47V1000. Mélanger puis ajouter le mélange de 38,4g de méthyloxime avec 4,7 g de vinyloxime. Mélanger pendant 10 min. Introduire progressivement 90,3 g de silice de combustion et mélanger. Puis, ajouter 19,8 g de aminopropyl tri-éthoxy silane (= silane AMEO de Degussa-Huels) et 0,3 g de catalyseur diacétate de dibutyl étain. Agiter quelques minutes sous vide.

10

Préparation B :

Préparation identique à A en rajoutant à la fin (avec le silane) 1 g de TK100 de la société Chemviron (soit 0,1 % en poids).

15 Préparation C :

Préparation identique à A en rajoutant à la fin 4 g de Vinyzène IT 3020 DOP de la société Rhom et Haas (soit environ 0,4 % en poids).

Préparation D :

20 Préparation identique à A en rajoutant à la fin 1 g d'Amical 48 de la société Angus (soit environ 0,1 % en poids).

Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 :

	A : témoin	B	C	D
Antifongique	Sans	TK100	Vinyzène IT 3020 DOP	Amical 48
Dureté Shore A initiale *	16	17	16	17
Dureté Shore A * vieilli 7 jours 70°C	14	15	9	13
Indice de jaune initial**	- 1,75	0,33	- 0,49	0,22
Indice de jaune** vieilli 7 jours à 100°C	5,2	12,2	15,3	17,2

25 * en 3 épaisseurs de 2 mm, après 7 jours de réticulation à 23°C et 50 % H.R.

** Mesuré au spectrocolumètre (Y1925, films de 2 mm, après 7 jours de réticulation à 23°C et 50 % H.R.)

Exemple comparatif 2 : mastics alcoxy chargéPréparation E : témoin sans antifongique

Dans un mélangeur tripale de 1,5 litres, charger 630 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω hydroxylée de viscosité 135 000 mPa.s, 210 g d'huile 47V1000. Mélanger puis ajouter 30 g de vinyltriméthoxysilane. Mélanger puis ajouter 3,8 g de catalyseur de fonctionnalisation (LiOH, H₂O à 4 % dans le méthanol). Introduire progressivement 60 g de silice de combustion et mélanger, puis 720 g de carbonate de calcium BLR3 de OMYA. Mélanger et ajouter un mélange de 8,2 g de β -aminoéthyl γ -aminopropyl méthyldiméthoxy silane (= silane 1411 de Huels), de 0,36 g de catalyseur 2021* et 4,5 g de Bréox B-225 de la société INSPEC. Agiter quelques minutes sous vide.

* Catalyseur 2021 = mélange équimolaire de dilaurate de dibutyl étain et de bisacétylacétonate de dibutyl étain.

15 Préparation F : Vinyzène IT 3020 DOP

Préparation identique à l'essai témoin E, en rajoutant après l'addition du carbonate BLR3, 8,3 g d'antifongique Vinyzène IT 3020 DOP (soit environ 0,5 % en poids).

Préparation G : Amical 48

Préparation identique à l'essai témoin E, en rajoutant après l'addition du carbonate BLR3, 3,4 g d'antifongique Amical 48 (soit environ 0,2 % en poids).

Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2 :

	E : témoin	F	G
Antifongique	Sans	Vinyzène IT 3020 DOP	Amical 48
Dureté Shore A initiale *	20	Non réticulé	14
Dureté Shore A * vieilli 1 jours 100°C	17	Non réticulé	10

25 * en 3 épaisseurs de 2 mm, après 7 jours de réticulation à 23°C et 50 % H.R.

Exemple 3 : mastics alcoxy selon l'invention30 Préparation H : témoin sans antifongique

Dans un mélangeur tripale de 1,5 litres, charger 587 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω hydroxylée de viscosité 135 000 mPa.s, 150 g d'huile 47V100, 40 g de 47V100 000 et

66 g de résine MDTOH. Mélanger puis ajouter 30 g de vinyltriméthoxysilane. Mélanger puis ajouter 3,8 g de catalyseur de fonctionnalisation (LiOH, H₂O à 4 % dans le méthanol). Introduire progressivement 95 g de silice de combustion traitée D4 et mélanger. Ajouter 15g de méthacryloxypropyl-triméthoxysilane et 13 g de titanate de butyle. Agiter quelques minutes sous vide.

Préparation I : Vanquish 100

Préparation identique à l'essai témoin H, en rajoutant à la fin de la préparation, 2 g d'antifongique de Vanquish 100 (soit environ 0,2 % en poids).

10

Préparation J : Ecoplast PA20

Préparation identique à l'essai témoin H, en rajoutant à la fin de la préparation, 6,8 g d'antifongique Ecoplast PA20 (soit environ 0,68 % en poids).

15 Préparation K : Ecoplast T20

Préparation identique à l'essai témoin H, en rajoutant à la fin de la préparation, 6 g d'antifongique Ecoplast T20 (soit environ 0,6 % en poids).

Préparation L : IBF8DOP

20 Préparation identique à l'essai témoin H, en rajoutant après, 15 g d'antifongique (soit environ 1,5 % en poids).

Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

25 **Tableau 3 :**

	H : témoin	I	J	K	L	M
Antifongique	Sans	Vanquish 100	Ecoplast PA 20	Ecoplast T20	Kathon 910 SB	IBF8DOP
Dureté Shore A initiale *	21	21	20	21	20,5	20,5
Dureté Shore A * vieilli 15 jours 50°C	17,5	17	16,5	17,5	17	17,5
Indice de jaune initial**	- 2,5	-1,6	-1,9	-1,8	-2,2	-2,2
Indice de jaune** vieilli 10 jours à 70°C	4,1	3,9	4,2	2,9	3,9	3,8

- * en 3 épaisseurs de 2 mm chacune, après 7 jours de réticulation à 23°C et 50 % H.R.
 - ** Mesuré au spectrophotomètre (Y1925, films de 2 mm, après 7 jours de réticulation à 23°C et 50 % H.R.)
- 5 Ces compositions permettent d'obtenir des mastics avec une activité bactéricide et antifongique importante, ne jaunissant pas et dont la stabilité au stockage est satisfaisante.

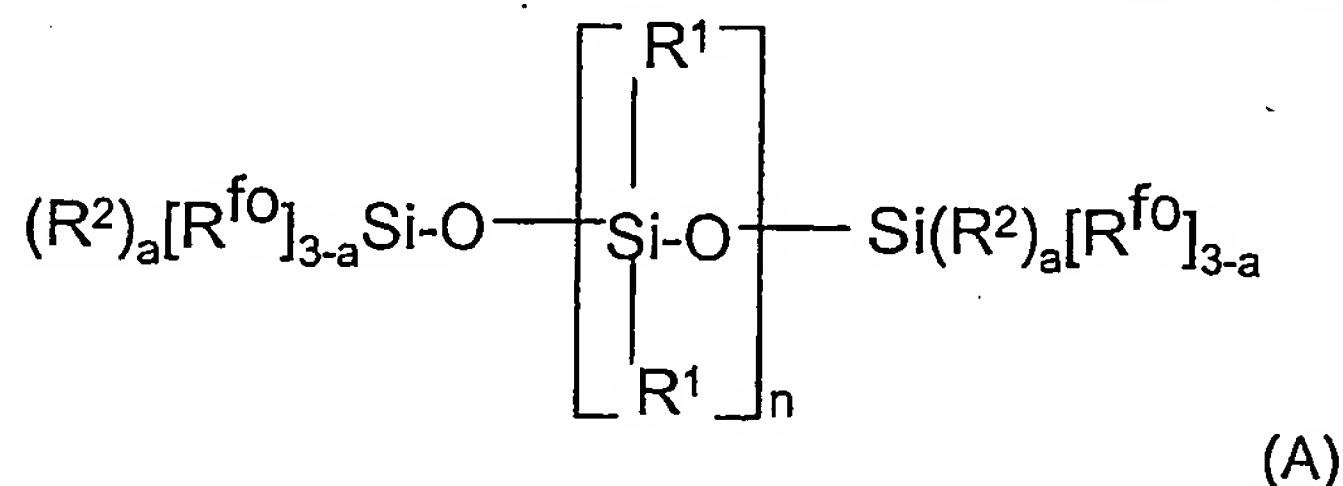
REVENDICATIONS

1- Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante, stable au stockage en absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, non jaunissant et adhérent, caractérisée :

5 * en qu'elle est exempte d'agent nucléophile (notamment aminé) ou en contient en quantité inférieure à 1000 ppm de préférence à 500 ppm par rapport à la composition totale ;

* et en ce qu'elle comprend :

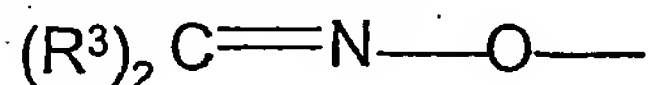
-A- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule:



dans laquelle :

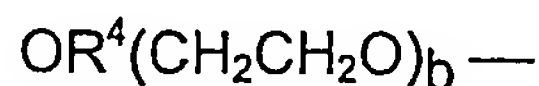
- les substituants R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants de fonctionnalisation R^{f0} , identiques ou différents, représentent chacun :

- un reste oxime de formule :



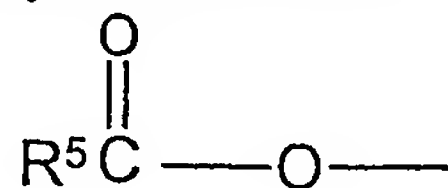
avec R^3 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 , un alcényle en C_2 - C_8 ,

- un reste alcoxy de formule :



avec R^4 représentant indépendamment un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 et $b = 0$ ou 1 ;

- un reste acyle de formule :



avec R^5 représentant un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique,

- n a une valeur suffisante pour conférer au POS **A** une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;

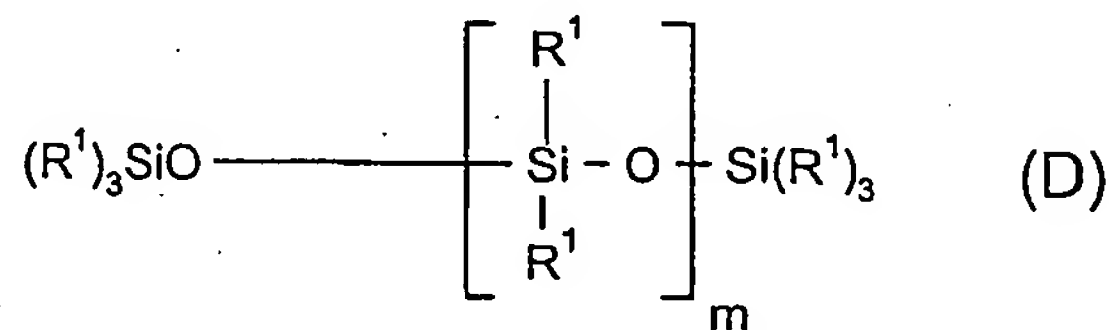
-B- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane **B** fonctionnalisée par au moins un radical R^{f0} répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formules $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (motif M), $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (motif D), $R^1SiO_{3/2}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux R^1 , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux fonctionnels R^{f0} allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux R^1 sont des radicaux R^{f0} ;

-C- éventuellement au moins un réticulant **C** de formule :

$$(R^2)_aSi [R^{f0}]_{4-a}$$

avec R^2 , R^{f0} et a étant tels que définis ci-dessus,

-D- éventuellement au moins un polydiorganosiloxane **D** linéaire non réactif et non fonctionnalisé R^{f0} et de formule :



25

dans laquelle :

- les substituants R^1 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane **A** de formule (A) ;
- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (D) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

30

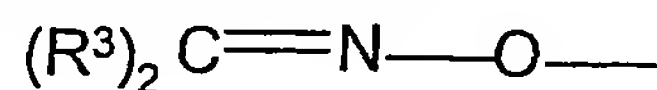
-E- au moins un biocide **E** choisi dans le groupe comprenant N-octyl-isothiazoline-3-one, di-chloro-N-octyl-isothiazoline-3-one, N-butyl-benzisothiazoline-3-one, Iodo-propynyl-N-butylcarbamate et leurs mélanges ;

35

- F- une charge minérale **F**, de préférence à base de silice et/ou de carbonate;
- G- une quantité efficace d'un catalyseur de réticulation/durcissement **G** choisi parmi :
- les sels de métaux choisis dans le groupe comprenant : Sn, Zn, Fe, Pb, Ba, Mn et Zr, de préférence sous forme de monocarboxylates et/ou de dicarboxylates,
 - les dérivés organiques du titane,
 - et leurs mélanges;
- H- éventuellement au moins un agent auxiliaire **H** non nucléophile, de préférence non aminé.

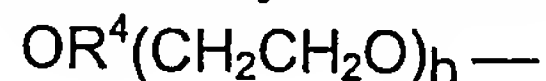
2- Composition POS selon la revendication 1, caractérisée en ce que les substituants de fonctionnalisation R^{fo} des formules **A**, **B** et **C** identiques ou différents, représentent chacun :

- un reste oxime de formule :



avec R^3 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_3 à C_8 , un alcényle en C_2 - C_8 , de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle, vinyle, allyle;

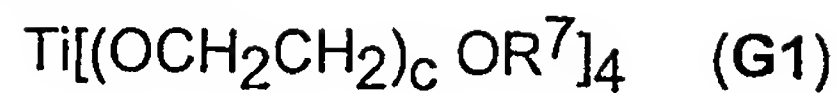
- et/ou un reste alcoxy de formule :



avec R^4 représentant indépendamment, un alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_8 ; un cycloalkyle en C_1 à C_8 , de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : méthyle, éthyle, propyle, butyle et méthylglycol, et $b = 0$ ou 1.

3- Composition POS selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les substituants de fonctionnalisation R^{fo} sont de type alcoxy et répondent à la formule $OR^4(CH_2CH_2O)_b-$, telle que définie dans les revendications précédentes et en ce que le catalyseur de réticulation/durcissement **G** comprend au moins un sel d'acide carboxylique de Zr, Fe, Pb, Ba ou Mn et/ou au moins un dérivé organique du titane choisi dans le groupe constitué par :

+ des monomères **G1** de formule :



dans laquelle :

- 5 - les substituants R^7 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ;
- c représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole c représente zéro, le radical alkyle R^7 possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole c représente 1 ou 2, le radical alkyle R^7 possède de 1 à 4 atomes
- 10 de carbone ;

+ des polymères **G2** découlant de l'hydrolyse partielle des monomères de formule (**G1**) dans laquelle le symbole R^7 a la signification précitée avec le symbole c représentant zéro.

15 4- Composition POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un promoteur d'adhérence **H1** non nucléophile en particulier et non aminé, de préférence choisi parmi les composés organosiliciques portant à la fois :

- (1) des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et
- 20 (2) des groupes organiques substitués par des radicaux choisis dans le groupe des radicaux (méth)acrylate, époxy, et alcényle, et plus préférentiellement encore dans le groupe comportant :
 - le vinyltriméthoxysilane (VTMS),
 - le 3-Glycidoxypropyl-triméthoxysilane (GLYMO),
 - 25 - le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MEMO),
 - et leur mélanges.

30 5- Composition POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les substituants R^1 des polymères POS **A** fonctionnalisés, des résines **B** fonctionnalisées R^{fo} et des polymères facultatifs non fonctionnalisés et non réactifs **D** sont sélectionnés dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- 35 - les radicaux aryles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone,

les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle étant particulièrement préférés.

5 6- Composition POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les réticulants silane C porteurs des radicaux de fonctionnalisation R^{fo} sont choisis parmi :

$Si(OC_2H_5)_4$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$,
 $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$, $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$.

10 7- Composition POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'on utilise un catalyseur de fonctionnalisation choisi dans le groupe comprenant :

- l'acétate de potassium (cf. US-A-3 504 051),
- les oxydes minéraux divers (cf. FR-A-1 495 011),
- 15 - les carbamates (cf. EP-A-0 210 402),
- la lithine (cf. EP-A-0 367 696),
- la soude ou la potasse (cf. EP-A-0 457 693),

la lithine de formule $LiOH$ ou $LiOH \cdot H_2O$ étant plus spécialement recommandée.

20 8- Composition POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) A fonctionnalisé(s) par R^{fo} ,
- 0 à 30, de préférence 5 à 15, parties en poids de résine(s) hydroxylée(s) B,
- 2 à 15, de préférence 3,5 à 7, parties en poids de réticulant(s) C,
- 25 - 0 à 30, de préférence de 5 à 20, parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) non fonctionnalisés et non réactif(s) D,
- 0,1 à 10, de préférence 1 à 5, parties en poids de biocide E,
- 2 à 40, de préférence 8 à 20, parties en poids de charge à base de silice et/ou de carbonate F,
- 30 - 0,3 à 5, de préférence 0,5 à 3, parties en poids de catalyseur de réticulation/durcissement G, et
- 0 à 20 parties en poids d'agent(s) auxiliaire(s) promoteur H1,
- 0 à 2 parties en poids d'agent(s) auxiliaire(s) H2 constitué par un alcool(s).

35 9- Elastomère non jaunissant susceptible d'adhérer sur différents substrats et obtenu par réticulation et durcissement de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 C08L83/04 C08L83/06 C08L83/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 715 663 A (GEN ELECTRIC) 4 August 1995 (1995-08-04) cited in the application claims 1-10 page 4, paragraph 3 page 5, line 12 -page 7, line 33 ---	1,2
X	EP 0 034 877 A (GEN ELECTRIC) 2 September 1981 (1981-09-02) cited in the application claims 1-48 page 3, line 28 -page 4, line 15 page 5, line 23 - line 27 page 19, line 10 - line 16 page 19 -page 20; example 1 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2002

Date of mailing of the international search report

19/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 180 (C-125), 14 September 1982 (1982-09-14) & JP 57 096044 A (TOSHIBA SILICONE CO LTD), 15 June 1982 (1982-06-15) abstract ----	1
X	EP 0 853 101 A (DOW CORNING) 15 July 1998 (1998-07-15) claims 1-9 page 8, line 55 -page 9, line 58 * page 1 abstract * page 2, line 1 - line 28 ----	1
A	EP 0 799 859 A (DOW CORNING) 8 October 1997 (1997-10-08) cited in the application claim 1 page 2, line 54 -page 3, line 41 ----	1
A	US 5 908 909 A (DE BUYL FRANCOIS ET AL) 1 June 1999 (1999-06-01) claim 1 column 1, line 5 - line 63 column 4, line 31 -column 5, line 23 ----	1
A	FR 2 421 195 A (TORAY SILICONE CO) 26 October 1979 (1979-10-26) cited in the application claim 1 -----	1

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2715663	A	04-08-1995	US 5534563 A DE 19501817 A1 FR 2715663 A1 GB 2285986 A , B JP 7286163 A	09-07-1996 03-08-1995 04-08-1995 02-08-1995 31-10-1995
EP 0034877	A	02-09-1981	AU 6634681 A EP 0034877 A2 ES 498906 D0 ES 8203937 A1 JP 1506529 C JP 56127658 A JP 63052673 B	06-08-1981 02-09-1981 16-04-1982 16-07-1982 13-07-1989 06-10-1981 19-10-1988
JP 57096044	A	15-06-1982	NONE	
EP 0853101	A	15-07-1998	US 5840794 A DE 69806277 D1 EP 0853101 A1 JP 10212409 A	24-11-1998 08-08-2002 15-07-1998 11-08-1998
EP 0799859	A	08-10-1997	US 5973023 A AU 1669897 A EP 0799859 A2 JP 10036670 A	26-10-1999 09-10-1997 08-10-1997 10-02-1998
US 5908909	A	01-06-1999	AU 8708198 A EP 0934980 A1 JP 11158381 A AU 705001 B2 AU 5582096 A CA 2178578 A1 EP 0747443 A2 JP 9003330 A US 5733996 A	15-04-1999 11-08-1999 15-06-1999 13-05-1999 19-12-1996 09-12-1996 11-12-1996 07-01-1997 31-03-1998
FR 2421195	A	26-10-1979	JP 1046977 C JP 54127960 A JP 55041703 B AU 531494 B2 AU 4543179 A BE 875149 A1 CA 1141053 A1 DE 2910739 A1 FR 2421195 A1 GB 2018270 A , B US 4247442 A	28-05-1981 04-10-1979 25-10-1980 25-08-1983 04-10-1979 28-09-1979 08-02-1983 04-10-1979 26-10-1979 17-10-1979 27-01-1981

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C08K5/00 C08L83/04 C08L83/06 C08L83/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 715 663 A (GEN ELECTRIC) 4 août 1995 (1995-08-04) cité dans la demande revendications 1-10 page 4, alinéa 3 page 5, ligne 12 -page 7, ligne 33 ---	1,2
X	EP 0 034 877 A (GEN ELECTRIC) 2 septembre 1981 (1981-09-02) cité dans la demande revendications 1-48 page 3, ligne 28 -page 4, ligne 15 page 5, ligne 23 - ligne 27 page 19, ligne 10 - ligne 16 page 19 -page 20; exemple 1 --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 août 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/08/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 180 (C-125), 14 septembre 1982 (1982-09-14) & JP 57 096044 A (TOSHIBA SILICONE CO LTD), 15 juin 1982 (1982-06-15) abrégé ---	1
X	EP 0 853 101 A (DOW CORNING) 15 juillet 1998 (1998-07-15) revendications 1-9 page 8, ligne 55 -page 9, ligne 58 * page 1 abstract * page 2, ligne 1 - ligne 28 ---	1
A	EP 0 799 859 A (DOW CORNING) 8 octobre 1997 (1997-10-08) cité dans la demande revendication 1 page 2, ligne 54 -page 3, ligne 41 ---	1
A	US 5 908 909 A (DE BUYL FRANCOIS ET AL) 1 juin 1999 (1999-06-01) revendication 1 colonne 1, ligne 5 - ligne 63 colonne 4, ligne 31 -colonne 5, ligne 23 ---	1
A	FR 2 421 195 A (TORAY SILICONE CO) 26 octobre 1979 (1979-10-26) cité dans la demande revendication 1 -----	1

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2715663	A	04-08-1995	US 5534563 A DE 19501817 A1 FR 2715663 A1 GB 2285986 A , B JP 7286163 A	09-07-1996 03-08-1995 04-08-1995 02-08-1995 31-10-1995
EP 0034877	A	02-09-1981	AU 6634681 A EP 0034877 A2 ES 498906 D0 ES 8203937 A1 JP 1506529 C JP 56127658 A JP 63052673 B	06-08-1981 02-09-1981 16-04-1982 16-07-1982 13-07-1989 06-10-1981 19-10-1988
JP 57096044	A	15-06-1982	AUCUN	
EP 0853101	A	15-07-1998	US 5840794 A DE 69806277 D1 EP 0853101 A1 JP 10212409 A	24-11-1998 08-08-2002 15-07-1998 11-08-1998
EP 0799859	A	08-10-1997	US 5973023 A AU 1669897 A EP 0799859 A2 JP 10036670 A	26-10-1999 09-10-1997 08-10-1997 10-02-1998
US 5908909	A	01-06-1999	AU 8708198 A EP 0934980 A1 JP 11158381 A AU 705001 B2 AU 5582096 A CA 2178578 A1 EP 0747443 A2 JP 9003330 A US 5733996 A	15-04-1999 11-08-1999 15-06-1999 13-05-1999 19-12-1996 09-12-1996 11-12-1996 07-01-1997 31-03-1998
FR 2421195	A	26-10-1979	JP 1046977 C JP 54127960 A JP 55041703 B AU 531494 B2 AU 4543179 A BE 875149 A1 CA 1141053 A1 DE 2910739 A1 FR 2421195 A1 GB 2018270 A , B US 4247442 A	28-05-1981 04-10-1979 25-10-1980 25-08-1983 04-10-1979 28-09-1979 08-02-1983 04-10-1979 26-10-1979 17-10-1979 27-01-1981